

На правах рукописи

ГУБКИН Андрей Федорович

**ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ТИПА R_3T**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2008

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и в отделе магнетизма твёрдых тел НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Баранов Н. В.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Скрыбин Ю.Н.

кандидат физико-математических наук,
доцент Овчинников А.С.

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Тверской Государственный
Университет»

Защита состоится 27 июня 2008 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Уральском государственном университете им. А.М.Горького (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М.Горького.

Автореферат разослан « » мая 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
Доктор физ.-мат. наук

Н.В. Кудреватых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Редкоземельные интерметаллические соединения интенсивно исследуются на протяжении последних тридцати лет. За это время было накоплено множество экспериментальных данных, построена теория основных взаимодействий, определяющих их магнитные свойства. Некоторые соединения редкоземельных элементов с 3d переходными металлами, благодаря уникальному сочетанию характеристик, нашли широкое применение в качестве основы для магнито жестких материалов. В последнее время наметилась тенденция к расширению исследований различных «немагнитных» свойств (магнорезистивных, магнитотепловых, магнитоупругих), поведение которых в значительной мере определяется магнитной структурой соединений. В настоящее время известен лишь один прямой метод исследования магнитной структуры – магнитная нейтронография. Данный метод исследования магнитной структуры применяется всё более интенсивно, что связано, в первую очередь, с развитием методик и техники нейтронографического эксперимента. Новое поколение дифрактометров с более высоким разрешением, позиционно-чувствительные детекторы, позволяющие увеличить статистику эксперимента, и усовершенствование вспомогательного оборудования позволяют фиксировать на нейтронограммах слабые рефлексы, которые не могли быть обнаружены ранее. Более сложные, чем считалось ранее, магнитные структуры были выявлены в последние годы для целого ряда хорошо известных бинарных и квазибинарных соединений с магнитными и немагнитными компонентами. [1-3]. Существование сложной несоизмеримой структуры в редкоземельных интерметаллидах соединениях связывается с конкуренцией между дальнедействующим периодичным обменным взаимодействием типа РККИ, кристаллическим полем и тепловым разупорядочением. Было обнаружено, что некоторые соединения с сильной магнитокристаллической анизотропией обладают магнитной структурой несоизмеримой с кристаллической ячейкой не только при температурах немного ниже температуры магнитного упорядочения, но и при температурах близких к абсолютному нулю. Подобные соединения демонстрируют индуцированные полем магнитные фазовые переходы и сложную магнитную фазовую диаграмму. Соединения R_3T ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) также относятся к данному классу объектов. Согласно нейтронографическим исследованиям соединений R_3T , проведенным более двух десятилетий назад, они обладают соизмеримыми неколлинеарными антиферромагнитными или ферромагнитными структурами и испытывают магнитные фазовые переходы под действием поля, которые сопровождаются значительными изменениями различных физических свойств, в частности электросопротивления и теплоемкости. Некоторые соединения R_3T нашли практическое применение. Так, например, соединение Er_3Ni , обладающее большой теплоемкостью при низких температурах используется в современных рефрижераторах замкнутого цикла, обеспечивающих возможность получения низких температур вплоть до температуры 4 К без использования жидких хладагентов. Для понимания механизмов, ответственных за изменение

физических свойств соединений при магнитном упорядочении, при индуцируемых полем фазовых переходах, при изменении концентрации 3d электронов и температуры, необходимо детальное знание особенностей магнитной их структуры и роли различных взаимодействий в ее формировании.

В настоящей работе проведено исследование магнитной структуры и магнитных свойств соединений типа R_3T ($T=Co, Ni$; $R = Tb, Er$) с помощью нейтронографических и магнитных измерений на порошковых и монокристаллических образцах в широком интервале магнитных полей и температур.

Основной **целью** настоящей работы являлось установление основных факторов, определяющих особенности магнитной структуры и магнитных свойств соединений R_3T .

Для достижения этой цели в данной работе ставились следующие **задачи**:

- Синтез редкоземельных интерметаллических соединений типа R_3T ($R=Tb, Er, T=Co, Ni$).
- Получение и аттестация монокристаллов соединений Er_3Co , Tb_3Co , $Tb_3Co_{0.85}$.
- Исследование особенностей магнитной структуры соединений R_3T в зависимости от сорта R-иона (на примере $R = Tb, Er; T=Co$)
- Исследование влияния изменений концентрации 3d электронов при замещении кобальта никелем в системе $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$ на магнитную структуру и характер магнитного упорядочения.
- Исследование процессов намагничивания монокристаллического образца Er_3Co с помощью дифракции нейтронов и магнитных измерений.
- Исследование особенностей процессов перемангничивания в нестехиометрических сплавах $Tb_3Co_{1-\delta}$ на псевдомонокристаллах и быстро закаленных образцах.

В качестве **объектов исследования** были выбраны следующие образцы:

поликристаллические образцы соединений Er_3Co , $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$);

монокристаллы Tb_3Co , $Tb_3Co_{0.85}$, Er_3Co ;

быстро закаленные сплавы $Tb_{80}Co_{20}$, $Tb_3Co_{0.85}$.

Научная новизна и защищаемые результаты. В данной работе были получены и выносятся на защиту следующие новые научные результаты:

- Результаты нейтронографического исследования магнитной структуры соединений Tb_3Co и Tb_3Ni . Обнаружение несоизмеримости их магнитной структуры во всей области температур ниже температур магнитного упорядочения. Выявление изменения магнитной структуры при изменении температуры в соединении Tb_3Ni .
- Обнаружение с помощью магнитных измерений и нейтронографии несоизмеримого ближнего антиферромагнитного порядка в соединениях Tb_3Co и Tb_3Ni , а также в квазибинарных соединениях $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$ вплоть до температур, в 5-7 раз превышающих температуру Нееля.
- Результаты нейтронографического исследования магнитной структуры и процессов намагничивания монокристалла соединения Er_3Co . Выявление особенностей процессов намагничивания вдоль главных кристаллографических направлений.
- Результаты нейтронографического исследования эволюции магнитной структуры квазибинарных соединений при замещении кобальта никелем. Выявление трансформаций несоизмеримой магнитной структуры при увеличении концентрации 3d электронов и при изменении температуры.
- Выявление ключевой роли некрамерсового характера редкоземельного иона в формировании несоизмеримой магнитной структуры в соединениях R_3T .

Настоящая работа выполнена при поддержке грантов Швейцарского национального научного фонда No. 7 IP 65598 и No IB7420-110849 по программе SCOPES «Патнерство институтов», программы Агенства по образованию РФ No 2.1.1.6945, инновационного проекта Уральского государственного университета и НОЦ «Перспективные материалы».

Научная и практическая значимость работы. Методика расчета магнитной структуры с помощью программного пакета *FullProf*, использованная при анализе данных нейтронографии монокристаллов может быть использована при исследовании магнитной структуры монокристаллов других объектов. Данные о магнитной структуре и магнитных свойствах соединения Tb_3Co , полученные в настоящей работе, создают предпосылки для улучшения его магнитных характеристик с точки зрения возможного применения в качестве материала для криогенных постоянных магнитов. Синтез и исследование магнитных свойств быстро закаленных образцов $Tb_3Co_{1-\delta}$ показали, что нестехиометрические соединения могут рассматриваться в качестве модельных для исследования процессов перемангничивания магнитных гетероструктур состоящих из обменно связанных магнито жестких и магнитомягких фаз.

Апробация работы. Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, представлялись на ряде конференций и семинаров: VIII международный семинар «Магнитные фазовые переходы» 13 сентября 2007, г. Махачкала; 4th European Conference on Neutron Scattering 25-29 June

2007 Lund, Sweden; XX международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники», 12-16 июня 2006, г. Москва; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» 26-28 октября 2005, г. Минск; VI Молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества 28 ноября - 4 декабря 2005, г. Екатеринбург; XVIII совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния 12-16 октября 2004, г. Заречный.

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 9 научных работ, из них статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК - 2, статей в сборниках и трудах конференций и тезисов докладов - 7.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 167 страниц, включая 78 рисунков, 13 таблиц и список цитированной литературы из 94 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, формулируются цели и задачи работы, а также приведены результаты, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором. В ней обсуждаются основные взаимодействия, которые могут оказывать влияние на формирование магнитной структуры редкоземельных интерметаллидов с 3d переходными металлами. Кратко рассмотрены механизмы обменных взаимодействий и эффекты кристаллического поля. Здесь же приводятся данные по кристаллической структуре соединений типа R_3T , а также проводится анализ литературных данных по магнитным, электрическим и тепловым свойствам этих соединений. На основании анализа этих данных показано, что в настоящий момент существует ряд противоречий между полученными ранее данными магнитной нейтронографии и результатами измерений намагниченности и электрических свойств соединений R_3T . В частности, в рамках предложенной соизмеримой магнитной структуры не удастся объяснить поведение магнитосопротивления соединения Tb_3Co . Не выяснена роль сорта редкоземельного иона и переходного металла в формировании магнитной структуры. Данные о процессах намагничивания в соединениях Er_3T носят противоречивый характер. В конце главы сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны способы и особенности синтеза образцов, приведены методики измерений, а также описаны экспериментальные установки и режимы проведения измерений.

Поликристаллические образцы соединений Er_3Co , $\text{Tb}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$) были получены методом плавки в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере гелия. Для достижения однородности слитков образцы переворачивались и переплавлялись по 3-4 раза. Фазовый состав после плавки контролировался металлографическим способом. Дополнительная аттестация образцов в дальнейшем осуществлялась в процессе подготовки их к исследованию магнитной структуры и включала в себя рентгеноструктурный анализ и нейтронографию. Для исследования брались образцы, содержание посторонних фаз в которых не превышало 3%.

Монокристаллические образцы Tb_3Co , $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.85}$, Er_3Co были синтезированы в два этапа. Первый этап включал в себя приготовление поликристаллического слитка методом плавки в дуговой печи. На втором этапе осуществлялось выращивание монокристаллов из поликристаллических слитков по методике, которая была разработана ранее и представляет собой модифицированный метод Бриджмэна [4]. Аттестация и ориентация монокристаллов полученных образцов проводилась совместно с Г.М. Макаровой в ИФМ УрО РАН рентгенографическим методом путем снятия лауэграмм при прямой и обратной съемке с разных сторон образца. Для дальнейших измерений выбирались образцы с разориентацией субзерен не более 3° .

Быстро закаленные сплавы $\text{Tb}_{80}\text{Co}_{20}$, $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.85}$ были получены по нашей просьбе сотрудниками отдела магнетизма твердых тел НИИ ФПМ А.И. Козловым и А.Н. Богаткиным методом «спинингования»: разливкой расплава на внутреннюю поверхность охлаждающего стального барабана при линейной скорости поверхности около 30 м/сек.

Магнитные измерения проводились на установках MPMS и PPMS (Magnetic Properties Measurements System и Physical Properties Measurements System, QUANTUM DESIGN, USA) в Институте Ганна-Мейтнер в Германии (г. Берлин), в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург), в центре импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург). Ряд измерений в высоких магнитных полях выполнен по нашей просьбе в Институте твердого тела Токийского университета.

Порошковые образцы $\text{Tb}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 1$) были исследованы методом магнитной нейтронографии в Институте Пауля Шеррера (Швейцария) с помощью дифрактометра DMC с длинами волн $\lambda=3.8$ Å, 2.457 Å, 2.461 Å в интервалах температур от 1.8 К до 600 К. Нейтронограммы были получены с постоянным угловым шагом 0.1° в интервале углов $2\Theta = (3 - 130)$ градусов.

Монокристаллические образцы Tb_3Co , Er_3Co были исследованы в Берлинском Центре Рассеяния Нейтронов на двухосевом дифрактометре E4 (Институт Ганна-Мейтнер, Берлин, Германия) с использованием одиночного детектора (для Tb_3Co) и планарного детектора (для Er_3Co).

Также во второй главе описана методика расчета магнитной структуры соединения Er_3Co из данных нейтронографии монокристаллического образца при помощи программного пакета *FullProf*.

В **третьей главе** представлены результаты исследования магнитной структуры соединений с некрамерсовым (Tb_3Co , Tb_3Ni) и крамерсовым (Er_3Co) типом редкоземельного иона.

Магнитные измерения в квазистационарных и импульсных магнитных полях, проведенные на монокристаллическом образце Tb_3Co , показали, что соединение Tb_3Co испытывает индуцированные полем магнитные фазовые переходы при приложении поля вдоль направлений a и b монокристалла (рис. 1). Приложение поля вдоль направления c приводит к полевой зависимости намагниченности с широкой петлей гистерезиса при низких температурах, характерной для высокоанизотропных ферромагнетиков. Более того, процесс намагничивания вдоль направления c характеризует соединение Tb_3Co как постоянный магнит с максимальным значением энергетического произведения ($BH_{\text{max}} \sim 140 \text{ MG} \cdot \text{Oe}$ при $T \sim 4 \text{ K}$). При охлаждении ниже 30 K монокристалл Tb_3Co проявляет свойства изинговского магнетика с большим гистерезисом при перемагничивании вдоль главных кристаллографических направлений. Оценка магнитного момента тербия из данных по намагниченности с использованием экстраполяции на нулевое поле в рамках предложенной соизмеримой магнитной структуры [5] дал значение $M_{\text{Tb}} \sim 12.3 \mu_B$, которое превышает теоретическое $gJ\mu_B = 9 \mu_B$. Такое расхождение может являться отражением того факта, что процесс намагничивания этого соединения не связан с простыми спин-флип переходами вдоль локальных осей легкого намагничивания. По-видимому, он носит более сложный характер, а магнитная структура этого соединения, возможно, является несоизмеримой даже при низких температурах.

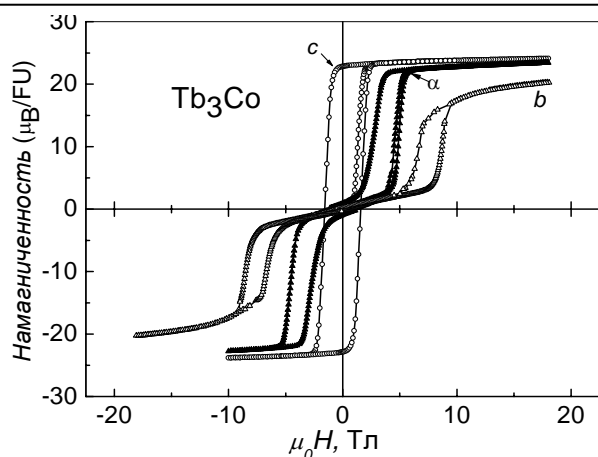


Рис. 1 Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль основных кристаллографических направлений монокристалла Tb_3Co в квазистационарных магнитных полях с индукцией до 18 Тл при $T = 4.2 \text{ K}$.

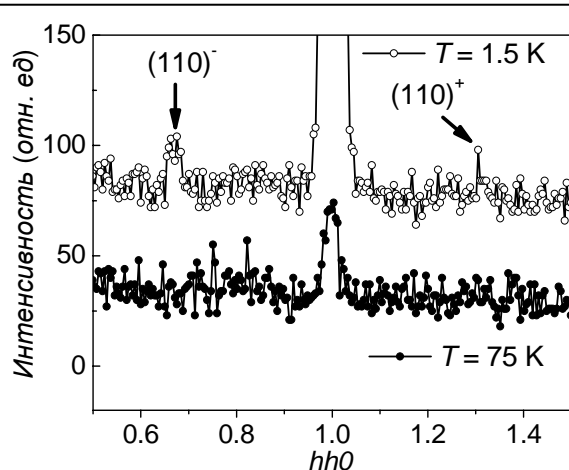


Рис. 2 Нейтронные спектры, снятые на монокристалле Tb_3Co вдоль направления $[hh0]$ в плоскости a^*-b^* обратной решетки при температурах $T = 75 \text{ K}$ и $T = 1.5 \text{ K}$.

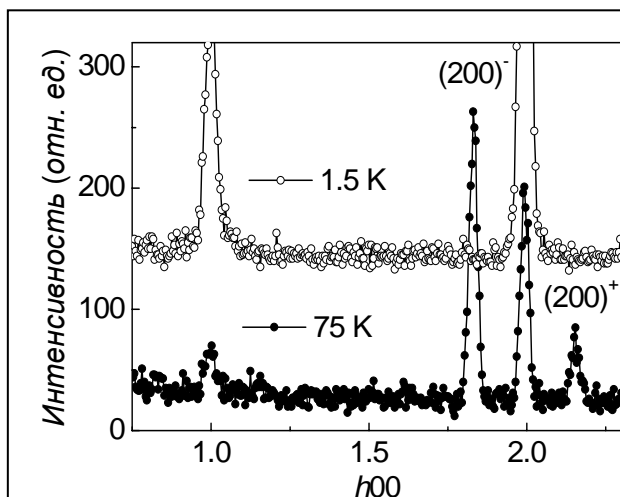


Рис. 3 Изменение интенсивности рассеянных нейтронов вдоль направления $[h00]$ в a^*-b^* плоскости обратной решетки при температурах 75 К и 1.5 К монокристалла Tb_3Co .

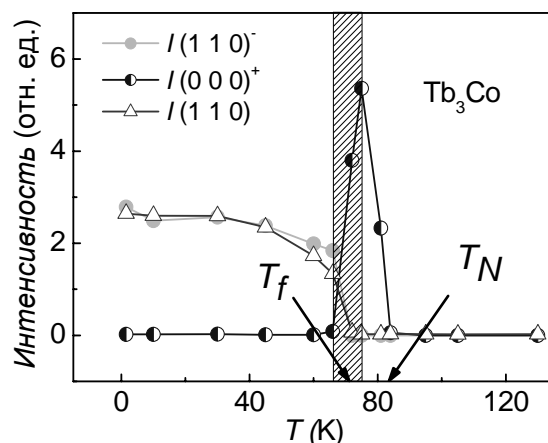


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей рефлексов (110) , $(0.7\ 0.7\ 0)$, $(0.15\ 0\ 0)$. Заштрихованная область соответствует интервалу температур, где сосуществуют низкотемпературная Ф и высокотемпературная АФ фазы.

Эти предположения подтвердилось при нейтронографическом исследовании порошкового и монокристаллического (рис. 2, 3) образцов Tb_3Co . Было показано, что соединение Tb_3Co обладает антиферромагнитной структурой, несоизмеримой с кристаллической ячейкой в температурном интервале $72\text{ K} < T < T_N = 82\text{ K}$ и описывается волновым вектором $k = (0.155\ 0\ 0)$. В температурном интервале $T < 72\text{ K}$ магнитная структура является ферромагнитной, несоизмеримой и описывается комбинацией волновых векторов $k = (0.3\ 0.3\ 0)$ и $k = 0$. Исследование температурных зависимостей магнитных рефлексов, описываемых различными волновыми векторами, показало, что магнитный фазовый переход при $T = 72\text{ K}$ является фазовым переходом первого рода (рис. 4). Также в соединении Tb_3Co было выявлено существование областей ближнего магнитного порядка вплоть до температуры $\sim 500\text{ K}$. Примечательным является тот факт, что магнитная структура областей ближнего магнитного порядка хранит в себе черты магнитной структуры дальнего магнитного порядка ниже температуры Нееля $T_N = 82\text{ K}$. Кроме того, в данном разделе приведены результаты исследования магнитных свойств квазимонокристаллического образца $\text{Tb}_3\text{Co}_{0.85}$ и быстро закаленных образцов $\text{Tb}_{80}\text{Co}_{20}$ и $\text{Tb}_{78}\text{Co}_{22}$. Данное исследование было направлено на выявление возможностей улучшения магнитных характеристик постоянного криогенного магнита Tb_3Co и его результаты носят предварительный характер.

Второй параграф данной главы посвящен исследованию магнитной структуры и магнитных свойств соединения Tb_3Ni . Магнитная структура данного соединения также была исследована методами магнитной нейтронографии и при помощи магнитных измерений в работе [6]. В данной работе авторы определили магнитную структуру соединения Tb_3Ni как соизмеримую с кристаллической, что противоречит нашему предположению о несоизмеримости магнитной структуры соединения R_3T в случае, если R – некрамерсовый ион. Таким образом, можно было ожидать, что магнитная

структура и магнитные свойства соединения Tb_3Ni окажутся более сложными, чем считалось ранее. Кроме того, можно было ожидать возможные проявления

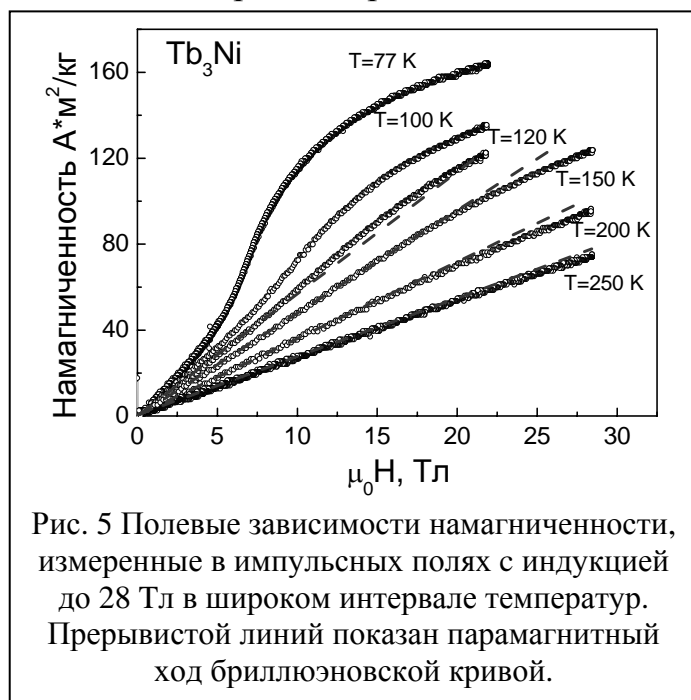


Рис. 5 Полевые зависимости намагниченности, измеренные в импульсных полях с индукцией до 28 Тл в широком интервале температур. Прерывистой линией показан парамагнитный ход бриллюэновской кривой.

ближнего магнитного порядка в парамагнитной области, учитывая результаты, полученные на изоструктурном соединении Tb_3Co . Наши ожидания оправдались при выполнении магнитных измерений при температурах, превышающих температуру Нееля $T_N=62\text{ K}$ и в частности при измерении полевых зависимостей намагниченности в импульсных полях с индукцией до 28 Тл (рис. 5). Из рисунка видно, что кривые намагничивания демонстрируют небриллюэновское поведение вплоть до температуры $T=200\text{ K}$.

Такое поведение может быть связано с трансформацией антиферромагнитной структуры внутри областей ближнего магнитного порядка под действием магнитного поля. С ростом температуры, точка перегиба сдвигается в область более высоких полей и становится слабовыраженной. Аналогичного вида кривые намагничивания были получены на образце Gd_3Ni в работе [7]. Нейтронография порошкового образца Tb_3Ni от температуры Нееля и до температуры 600 К (рис. 6) подтвердила выводы сделанные на основе данных магнитных измерений. Вероятная причина существования ближнего магнитного порядка в широкой области температур выше T_N в соединениях Tb_3Co и Tb_3Ni на наш взгляд кроется в том, что обменное взаимодействие в данной системе является анизотропным вследствие слоистого характера кристаллической структуры данного соединения (рис. 7). Можно предполагать, что в соединениях типа R_3T ($T = Co, Ni$) энергия обменного взаимодействия между $4f$ электронами ионов Tb , расположенных в слое параллельном bc плоскости, превышает энергию Tb - Tb обменного взаимодействия между слоями с участием $3d$ электронов Co . При этом $4f$ - $4f$ обмен в слое происходит с участием $5d$ электронов тербия, как в чистых редкоземельных металлах ($4f$ - $5d$ - $5d$ - $4f$ механизм Кэмпбэла). Между слоями в обменное взаимодействие включены $3d$ электроны Co или Ni , поэтому в этом случае работает $4f$ - $5d$ - $3d$ - $5d$ - $4f$ механизм обменного взаимодействия при участии гибридизации $5d$ и $3d$ электронов. Слабое Tb - Tb обменное взаимодействие между слоями по сравнению с обменом в слое может являться причиной того факта, что при нагревании корреляции ближнего магнитного порядка в слоях Tb сохраняются до температур, значительно превышающих температуру разрушения 3-х мерного магнитного порядка, которая в значительной степени определяется межслоевым обменом.

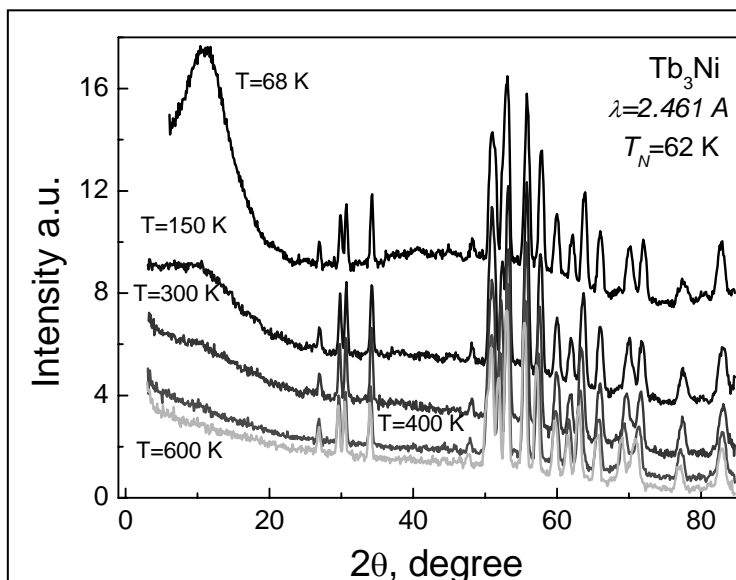


Рис. 6 Нейтронограммы порошкового образца Tb_3Ni при температурах превышающих температуру Нееля $T_N=62$ К.

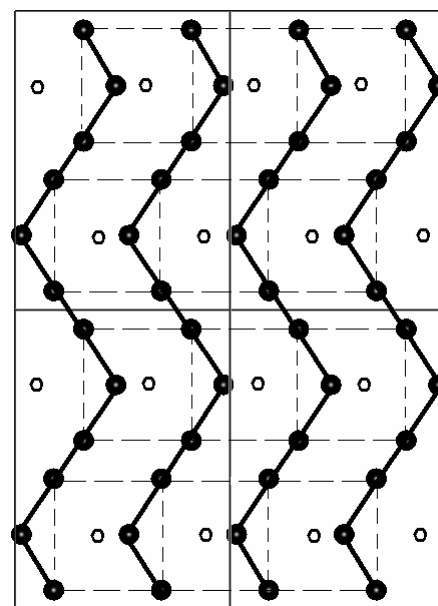
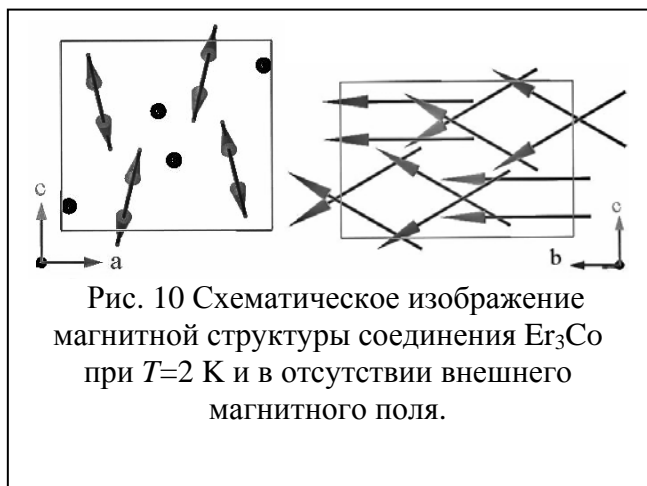


Рис. 7 «Слоистая» структура соединений R_3T (R - ●, T - ○)

Нейтронография порошковых образцов при температурах ниже температуры Нееля показала, что магнитная структура соединения Tb_3Ni несоизмерима с кристаллохимической ячейкой во всем интервале температур $T < T_N$. Кроме того, при нагревании выше температуры $T=48$ К происходит трансформация магнитной структуры, при которой пропадает луч $k=(1/2\ 0\ 0)$, характерный для низкотемпературной фазы.

Третий параграф данной главы посвящен исследованию магнитной структуры и магнитных свойств соединения с крамерсовым редкоземельным ионом Er_3Co . В литературе существует ряд противоречий, касающихся объяснения процессов намагничивания соединения Er_3Co . Кроме того, предположение о ключевой роли некрамерсового характера редкоземельного иона при формировании несоизмеримой магнитной структуры нуждается в экспериментальном подтверждении для случая крамерсового редкоземельного иона. В данном разделе представлены результаты магнитных измерений и нейтронографического исследования монокристаллического образца Er_3Co во внешнем магнитном поле и без поля. Расчеты магнитной структуры монокристаллического образца в отсутствии внешнего магнитного поля подтвердили модель, предложенную авторами [8] на основе данных порошковой нейтронографии (рис. 8). Магнитные измерения при приложении поля вдоль направлений a , b и c показали, что полевые зависимости действительной части АС восприимчивости имеют частотную зависимость в полях с индукцией меньше 1.1 Тл. Анализ поведения полевых зависимостей интегральной интенсивности магнитных рефлексов и расчет магнитной структуры в поле с индукцией 6.5 Тл, приложенном вдоль направления b , на основании данных нейтронографии монокристалла показали, что приложение магнитного поля приводит к повороту магнитных моментов редкоземельных ионов к направлению поля (рис. 9).

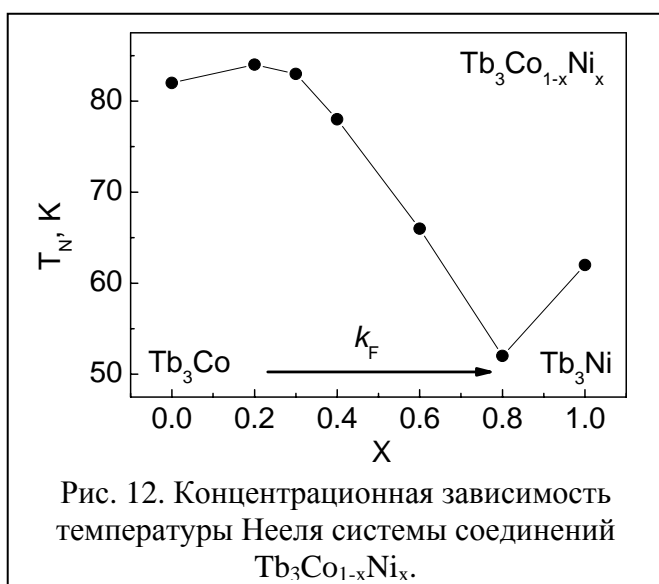


Расчет магнитной структуры в поле с индукцией 6.5 Тл , приложенном вдоль направления c показал, что магнитное поле приводит к спин-флипу магнитных моментов редкоземельных атомов в $8d$ позициях и повороту магнитных моментов к направлению поля для редкоземельных атомов в $4c$ позициях (рис. 11). Факторы сходимости при расчете магнитной структуры не превышали 7% . Учитывая результаты расчета, частотную зависимость полевых зависимостей АС восприимчивости и сильную полевую зависимость интегральных интенсивностей магнитных рефлексов в поле с индукцией до 1.1 Тл , приложенном вдоль направления c был сделан вывод о том, что процесс намагничивания проходит в два этапа. На первом этапе приложение минимального поля вызывает образование зародышей новой магнитной фазы. Данная фаза представляет собой магнитную структуру с магнитными моментами $8d$ атомов Er , инвертированными в направлении поля вдоль локальной легкой оси, определяемой сильной магнитокристаллической анизотропией. Увеличение внешнего магнитного поля приводит к увеличению количества новой фазы в образце. При достижении индукции внешнего поля значения $\mu_0 H \sim 1.1\text{ Тл}$ спин-флип фазовый переход в образце завершается, и магнитная структура образца представляет собой некомпланарную скошенную

магнитную структуру с ферромагнитной компонентой вдоль направления c . Дальнейшее увеличение внешнего магнитного поля приводит к повороту магнитных моментов $4s$ и $8d$ ионов Er к направлению поля. Аналогичным образом происходит процесс намагничивания вдоль направления a монокристалла.

Анализ всей совокупности экспериментальных данных по исследованию бинарных соединений R_3T позволил нам сделать вывод о том, что в случае крамерсового редкоземельного иона Er магнитная структура является соизмеримой с кристаллической ячейкой, в отличие от соединений Tb_3Co и Tb_3Ni с некрамерсовым ионом Tb , магнитная структура которых является несоизмеримой с кристаллической ячейкой. Некрамерсовый редкоземельный ион в низкосимметричной позиции может иметь синглетное основное состояние. Для индуцирования магнитного момента на некрамерсовом ионе обменное взаимодействие должно смешивать два первых низколежащих синглетных уровня, формируя квазидублет. Существование казидублетного состояния в Tb_3Co и Tb_3Ni можно предположить, поскольку данные соединения демонстрируют магнитоупорядоченное состояние с большими значениями магнитных моментов.

В **четвертой главе** представлены результаты комплексного исследования магнитных свойств квазибинарных соединений $Tb_3(Co_{1-x}Ni_x)$. В третьей главе было показано, что соединения Tb_3Ni и Tb_3Co обладают одинаковой кристаллической структурой, в то время как их магнитная структура может существенно отличаться. Магнитное упорядочение в соединениях данного типа определяется комбинацией косвенного обменного взаимодействия и сильной магнитокристаллической анизотропией. Поскольку атом никеля обладает одним дополнительным электроном в d -зоне по сравнению с атомом кобальта, то замещение Co на Ni в соединении $R_3Co_{1-x}Ni_x$ приводит к изменению квазиимпульса Ферми k_F . В свою очередь это отражается на обменном взаимодействии и, следовательно, на магнитной структуре соединения. В данной главе мы проследили за эволюцией магнитной структуры при



замещении атомов кобальта атомами никеля на примере соединений $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$. Результаты измерений магнитной восприимчивости соединений $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$ выявили немонотонное изменение температур Нееля от концентрации, что отражает изменение энергии обменного взаимодействия в соединениях при увеличении концентрации электронов проводимости (рис. 12). Магнитные измерения в квазистационарных магнитных

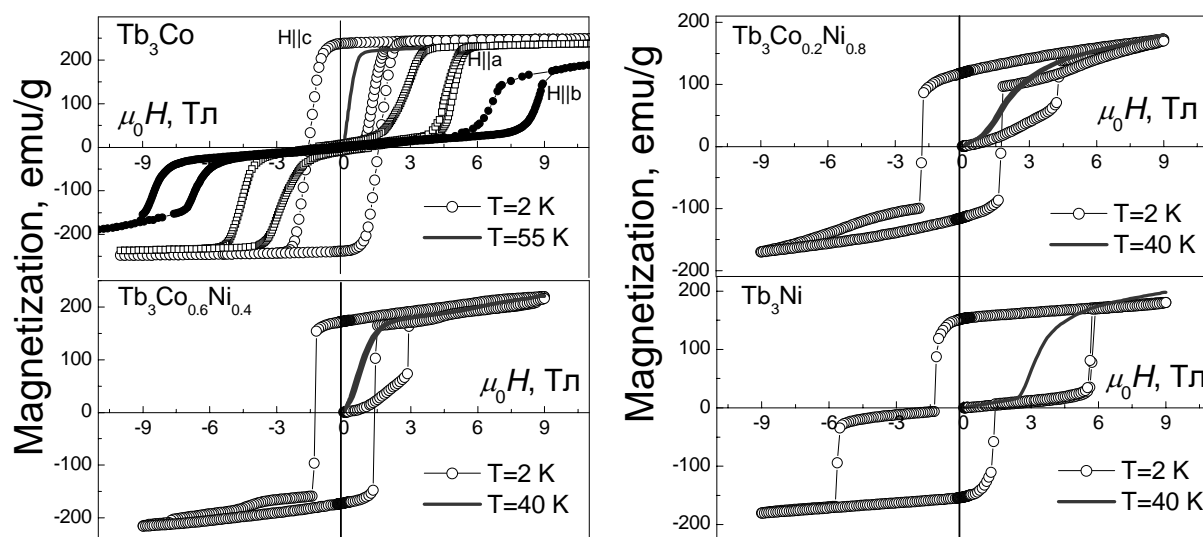


Рис. 13 Полевые зависимости намагниченности, измеренные на системе образцов $\text{Tb}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ в квазистационарных полях при температурах $T=2\text{ K}$, $T=40\text{ K}$. Для состава Tb_3Co приведены данные, снятые на монокристалле.

полях показали, что соединения $\text{Tb}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ демонстрируют индуцированные полем магнитные фазовые переходы (рис. 13). Вид кривых намагничивания изменяется от характерного ферромагнитного для Tb_3Co к характерному антиферромагнитному для Tb_3Ni . Кроме того, кривые намагничивания не достигают насыщения в полях с индукцией до 10 Тл. Данный факт свидетельствует о некомпланарности магнитной структуры и высокой энергии магнитокристаллической анизотропии. Как было уже отмечено выше, большой магнитный гистерезис при низких температурах связан с тем, что образец при температурах ниже $\sim 30\text{ K}$ становится изинговским магнетиком. В соответствии с нашими данными нейтронографического исследования порошковых образцов $\text{Tb}_3\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ магнитная структура существенно зависит от концентрации x . С ростом концентрации никеля магнитная структура испытывает ряд качественных изменений. Как было показано нами, в соединении Tb_3Co реализуются две несоизмеримых магнитных структуры: высокотемпературная антиферромагнитная и низкотемпературная ферромагнитная. При частичном замещении кобальта никелем до значения $x \approx 0.3$ магнитная структура становится несоизмеримой антиферромагнитной при всех температурах ниже T_N . Эту новую магнитную структуру можно условно разбить на высокотемпературную и низкотемпературную магнитные фазы, основным отличием которых является более короткий период модуляции при высоких температурах. Данная структура с ростом концентрации никеля испытывает сокращение периода модуляции как в области высоких, так и в области низких температур. И к значению концентрации никеля $x=0.8$ в образце реализуется несоизмеримая антиферромагнитная структура, со слабо зависящим от температуры периодом модуляции и самой низкой температурой Нееля. При дальнейшем увеличении концентрации никеля до максимального значения $x=1$ в образце реализуется несоизмеримая магнитная структура, описываемая комбинацией волновых векторов. Магнитная структура соединения Tb_3Ni

существенно зависит от температуры. С повышением температуры до $T_i \sim 48$ К она трансформируется в несоизмеримую антиферромагнитную структуру с исчезновением луча $k=1/2b_1$.

Нейтроннографическое исследование при температурах превышающих температуру Нееля выявили существование ближнего магнитного порядка. Как уже было отмечено в третьей главе, существование ближнего магнитного порядка в широкой области температур выше T_N , по-видимому, связано с анизотропией обменного взаимодействия

ОБЩИЕ ВЫВООДЫ

1. Впервые показано, что соединения Tb_3Co и Tb_3Ni обладают несоизмеримыми магнитными структурами во всей области температур ниже температуры магнитного упорядочения. С помощью нейтронографии на монокристаллическом образце Tb_3Co определены волновые вектора магнитных структур в различных температурных интервалах и подтверждено существование магнитного фазового перехода 1-го рода типа порядок-порядок. Выявлены изменения магнитной структуры при изменении температуры в соединении Tb_3Ni .
2. Впервые с помощью магнитных измерений и нейтронографии установлено существование несоизмеримого ближнего антиферромагнитного порядка в соединениях Tb_3Co и Tb_3Ni , а также в квазибинарных соединениях $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$ вплоть до температур, в 5-7 раз превышающих температуру Нееля. Ближний магнитный порядок в этих соединениях, по-видимому, носит квазидвумерный характер, что может быть связано с анизотропией обменного взаимодействия из-за слоистого характера магнитной структуры.
3. Впервые проведено нейтронографическое исследование магнитной структуры и процессов намагничивания монокристалла соединения Er_3Co . Подтвержден факт существования в Er_3Co соизмеримой некомпланарной магнитной структуры с ферромагнитной компонентой вдоль направления b и антиферромагнитными компонентами вдоль направлений a и c . Показано, что приложение внешнего магнитного поля вдоль направления b сопровождается вращением магнитных моментов к направлению поля, в то время как вдоль направлений a и c осей увеличение поля приводит к спин-флипу магнитных моментов на атомах в $8d$ позициях и повороту магнитных моментов для атомов в $4c$ позициях в полях с индукцией менее 1 Тл.
4. Проведено исследование эволюции магнитной структуры при замещения кобальта никелем в квазибинарных соединениях системы $Tb_3Co_{1-x}Ni_x$. Показано, что увеличение концентрации $3d$ электронов при замещении и вызванное этим изменение обменной энергии приводит к трансформации несоизмеримой магнитной структуры с ферромагнитной составляющей магнитных моментов вдоль оси c к несоизмеримой антиферромагнитной

структуре, период модуляции которой проявляет зависимость от концентрации никеля и от температуры.

5. Показано, что ключевую роль в формировании магнитной структуры несоизмеримой с кристаллохимической ячейкой в соединениях R_3T играет некрамерсовый характер редкоземельного иона.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. А.Ф. Губкин, Н.В. Баранов, А.А. Подлесняк, Н.В. Мушников, Особенности магнитной структуры криогенного постоянного магнита Tb_3Co // Известия РАН. Серия физическая. 2007. Т.71, № 11. с. 1673-1674.
2. N.V. Baranov, A.F. Gubkin, A.P. Vokhmyanin, A.N. Pirogov, A. Podlesnyak, L. Keller, N. V. Mushnikov, M.I. Bartashevich, High-field magnetization and magnetic structure of Tb_3Co // J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 326213 (14pp).

Другие публикации:

3. А.Ф. Губкин, Н.В.Баранов, Ближний магнитный порядок в соединениях $Tb_3(Co_xNi_{1-x})$ // Сборник трудов VIII международного семинара «Магнитные фазовые переходы» 13 сентября 2007 г. Махачкала. с.98-101.
4. A. Podlesnyak, N.V. Baranov, A.F. Gubkin and P. Allenspach, Single-crystal neutron diffraction study of the Er-Co binary compound with 3:1 stoichiometry //4th European Conference on Neutron Scattering 25-29 June 2007 Lund, Sweden. Abstracts. Poster W 165.
5. A.F. Gubkin, A. Podlesnyak, N.V. Baranov, Incommensurate magnetic structure of Tb-based cryogenic permanent magnet //4th European Conference on Neutron Scattering 25-29 June 2007 Lund, Sweden. Abstracts. Poster W 145.
6. А.Ф. Губкин, Н.В. Баранов, А.А. Подлесняк, Н.В. Мушников, Особенности магнитной структуры криогенного постоянного магнита Tb_3Co // Сборник трудов XX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники», 12-16 июня 2006 г. Москва. с.1075-1076.
7. А.П. Вохмянин, А.Ф. Губкин, А.А. Подлесняк, Ю.А. Дорофеев, А.Е. Теплых, Т. Гото, Н.В. Мушников, Н.В. Баранов, А.Н. Пирогов, Магнитная структура и свойства соединения Tb_3Co // Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики

твёрдого тела» Минск. 26-28 октября 2005 г. с. 178-180.

8. А.Ф. Губкин, А.П. Вохмянин, А.А. Подлесняк, А.Н. Пирогов, Н.В. Баранов, Физические свойства и особенности магнитной структуры соединения Tb_3Co // Сборник трудов VI Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества 28 ноября - 4 декабря 2005 г. Екатеринбург. с. 19.
9. А.Ф. Губкин, Н.В. Баранов, А.Н.Пирогов, А.А. Подлесняк, А.Е. Теплых, Магнитное упорядочение в Tb_3Co // XVIII совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (12-16 октября 2004, г. Заречный) Тезисы докладов. с.84

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Gignoux D., Schmitt D. Rare earth intermetallics // JMMM 1991. v. 100, p. 99-125.
2. Gignoux D., Schmitt D. Commensurability versus incommensurability in rare earth intermetallic compounds // JMMM 1994. v. 129, p. 53-58.
3. Schobinger-Papamantellos P., Rodr'iguez-Carvaja J. and Buschow K.H.J. The multiple q-vector incommensurate magnetic structure of $TbGe_3$ // J. Phys.: Condens. Matter -2007. v. 19, № 23, 236201.
4. А.с. 574882 СССР, МКИ В 01 J 17/00 Способ получения монокристаллов. Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Москалев В.Н., Баранов Н.В.
5. Gignoux D., Lemaire R. Magnetic structures of Tb_3Co compound // Труды международной конференции по магнетизму МКМ-73, том 5, 361-364.
6. Gignoux D., Gomez-Sal J.C. and Paccard D. Magnetic properties of a Tb_3Ni single crystal // Solid State Commun. -1982. v.44, p. 695-700.
7. Tristan N.V., Nikitin S.A., Palewski T., Skokov K. Comparative analysis of the magnetization processes of the Gd_3Ni and Gd_3Co single crystals // JMMM -2002 v. 251, p. 148-154.
8. Gignoux D., Lemaire R., Paccard D. Etude des structures magnetiques des composes Er_3Co et Er_3Ni par diffraction neutronique // Solid State Communications -1970. v. 8, p. 391-400.

Подписано в печать Формат 60×84/16
Печать офсетная. Бумага типографская.
Заказ Усл. печ.л. Тираж
Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, К-83, Ленина, 51
Типолаборатория УрГУ